

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

Patent number: JP2002216542
Publication date: 2002-08-02
Inventor: OKAWA YUICHI; SAKATA YOSHIHIRO
Applicant: MITSUI CHEMICALS INC
Classification:
- **international:** H01B5/14; B32B7/02; B32B27/34; C08G73/10;
C08J5/18; C08J7/06; C08L79/08
- **European:**
Application number: JP20010012586 20010122
Priority number(s): JP20010012586 20010122

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002216542

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive film having various physical properties such as heat resistance, mechanical properties, electrical properties, thermal oxidation stability and chemical resistance excellent in transparency. **SOLUTION:** Using a specific diamine compound and tetracarboxylic dianhydride is an essential condition. A polyimide of a repeating structural unit represented by the general formula (1) [In the formula, X shows a direct bond, -O-, -SO2-, -C(CH₃)₂ or -C(CF₃)₂] gained by using the specific diamine compound and tetracarboxylic dianhydride or a substance that the end of the polyimide is sealed by an aromatic dicarboxylic acid anhydride or an aromatic monoamine are excellent in heat resistance, mechanical properties, electrical properties, thermal oxidation stability and chemical resistance as well as transparency. Accordingly, a polyimide film forming the transparent conductive film is effectively used for the transparent conductive film.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-216542

(P2002-216542A)

(43) 公開日 平成14年8月2日 (2002.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	テ-7コ-ト ⁸ (参考)
H 0 1 B	5/14		H 0 1 B	5/14
B 3 2 B	7/02	1 0 4	B 3 2 B	7/02
	27/34			27/34
C 0 8 G	73/10		C 0 8 G	73/10
C 0 8 J	5/18	CFG	C 0 8 J	5/18
			CFG	5 G 3 0 7

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-12586(P2001-12586)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(22) 出願日 平成13年1月22日 (2001.1.22)

(72) 発明者 大川 祐一

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 坂田 佳広

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

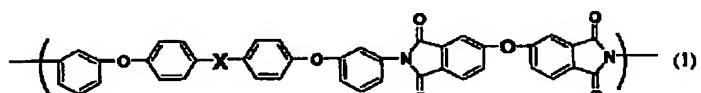
(54) 【発明の名称】 透明導電性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 ポリイミド本来有する優れた諸物性、すなわち耐熱性、機械特性、電気特性、熱酸化安定性、耐薬品性を有し、かつ透明性が良好な透明導電性フィルムを提供することにある。

【解決手段】 特定のジアミン化合物およびテトラカルボン酸二無水物を用いることを必須条件とし、それを用いて得られる一般式(1)

【化7】

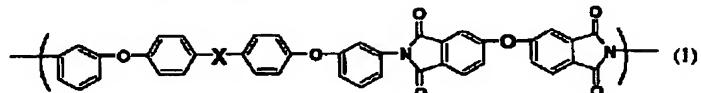


【一般式(1)】 中Xは、直接結合、-O-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-または-C(CF₃)₂-を表す。]で表される繰り返し構造単位のポリイミド、またこのポリイミドの末端を芳香族ジカルボン酸無水物また

は芳香族モノアミンで封止したものが、優れた耐熱性、機械特性、電気特性、熱酸化安定性、耐薬品性のみならず、透明性が良好で、透明導電性被膜を形成したポリイミドフィルムが透明導電性フィルムとして有用である。

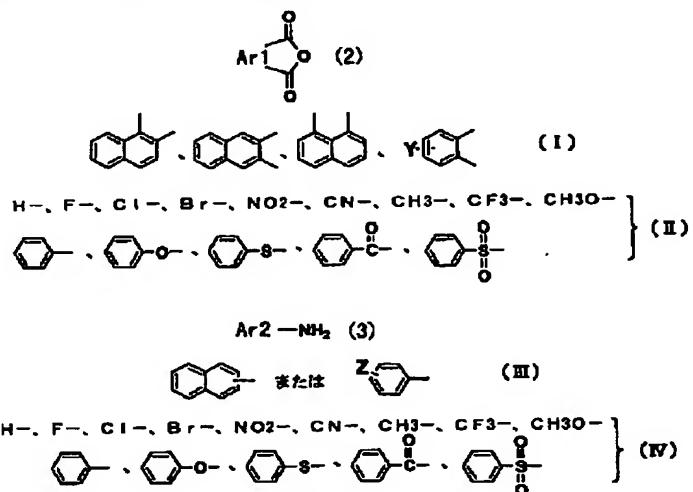
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で表される繰り返し構造単位を必須成分とする無色透明なポリイミドフィルムと、この無色透明なポリイミドフィルムの表面および裏面の少



〔一般式(1)中Xは、直接結合、-O-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-または-C(CF₃)₂-を表す。〕

【請求項2】請求項1記載の、一般式(1)で表されるポリイミドを製造する際に、下記一般式(2)で表され



〔一般式(2)中A_{r1}は、式(I)の群から選択された一種を表し、Yは式(II)の群から選択された一種を表す。一般式(3)中A_{r2}は、式(III)の群から選択された一種を表し、Zは式(IV)の群から選択された一種を表す。〕

【発明の詳細な説明】

〔0001〕

【発明の属する技術分野】本発明は、固体ディスプレイ、液晶ディスプレイ等に用いられる透明導電性フィルムに関する。

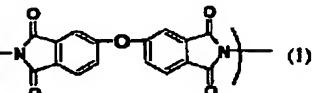
[0002]

【従来の技術】各種ディスプレイの透明電極に用いられる透明導電性フィルムには透明性、電気特性、機械特性に優れていることが要求される。そこで、そのベースフィルムとして従来からポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の透明性の高い樹脂が用いられてきた。具体的には、前記透明導電性フィルムは、これらポリエチレンテレフタレートあるいはポリカーボネート等のフィルム上に金属酸化膜を形成することにより製造されている。

【0003】しかしながら、前記ポリエチレンテレフタレートあるいはポリカーボネート等のフィルムは耐熱性

なくとも一方の面に形成された透明導電性被膜を備えていることを特徴とする透明導電性フィルム。

【化1】



る芳香族ジカルボン酸無水物および／または一般式
(3)で表される芳香族モノアミンの存在下に反応を行うことにより得られるポリイミド樹脂を用いることを特徴とする透明導電性フィルム。

【化2】

が低く、170°C以上に加熱すると変形が起こり高温加熱処理が不可能であった。よって、これらのフィルム上に、例えば真空蒸着により酸化インジウム等の金属酸化膜を形成し、これをそのまま透明導電性被膜とする場合、真空蒸着後の酸化処理等を十分に行うことができないため、得られる金属酸化膜は透明性に問題がある。すなわち、蒸着により生成した金属酸化膜はそのままでは透明性が不十分であり、過酷な条件で酸化処理することにより良好な透明性が発現するが、前述のポリエチレンテレフタートフィルムあるいはポリカーボネートフィルムは、そのような過酷な熱処理に耐えられないため金属酸化膜の透明性が満足できる程度ではない。酸化インジウム等の真空蒸着にかえて金属インジウムを真空蒸着せざるにすれば、酸化インジウムの真空蒸着のように真空蒸着後高温で酸化処理する必要がないためポリエチレンテレフタートフィルムあるいはポリカーボネートフィルム等のフィルムでも十分に適合できるものであるが、この方法によって得られる金属酸化物被膜は、それ自体透明性に問題があるため、十分なものとは言えない。

[0004]

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、透

明性に優れた耐熱樹脂を使用し、極めて透明性に優れた透明導電性被膜を有する透明導電性フィルムを提供することにある。

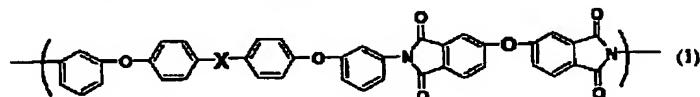
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する透明性に優れたポリイミドフィルムを用いることにより前記課題を解決できることを見出した。すなわち本発明は、特定の芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物から得られるポリイミドが、ポリイミドの本來

有する優れた諸物性に加えて、透明性に優れていることから、真空蒸着により金属酸化膜を形成した後高温で酸化処理することが可能であり、得られる導電フィルムが透明で液晶表示材料用の基板材料として使用できることを見い出し、本発明を完成した。すなわち本発明は、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を必須成分とするポリイミド樹脂を用いて得られる透明導電性フィルム

【0006】

【化3】



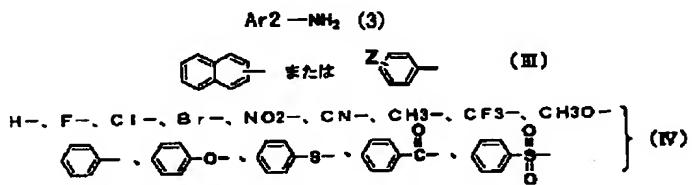
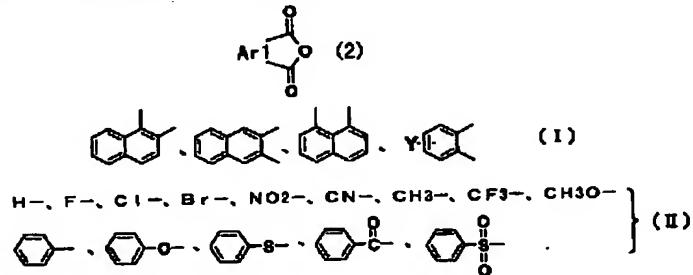
〔一般式(1)中Xは、直接結合、-O-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-または-C(CF₃)₂-を表す。〕

および、一般式(1)で表されるポリイミドを製造する際に、一般式(2)で表される芳香族ジカルボン酸無水

物および/または一般式(3)で表される芳香族モノアミンの存在下に反応を行うことにより得られるポリイミド樹脂を用いて得られる透明導電性フィルムである。

【0007】

【化4】



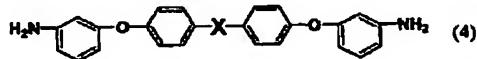
〔一般式(2)中Ar₁は、式(I)の群から選択された一種を表し、Yは式(II)の群から選択された一種を表す。一般式(3)中Ar₂は、式(III)の群から選択された一種を表し、Zは式(IV)の群から選択された一種を表す。〕

【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、前記一般式(1)で表されるポリイミドが、透明導電性フィルム用として適していることを見出した。この前記一般式(1)で表されるポリイミドは、一般式(4)

【0009】

【化5】

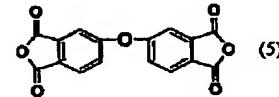


〔一般式(4)中Xは、直接結合、-O-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-または-C(CF₃)₂-を表す。〕

す。〕で表されるジアミン成分と、式(5)

【0010】

【化6】



で表されるビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物とを溶媒中、脱水縮合反応させることにより得られる。

【0011】〔ジアミン成分〕一般式(4)で表されるジアミンとしては、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビ

ス [3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、の5種類である。

【0012】本発明のポリイミドは、性能の改良や改質を行う目的で、上記ジアミンと共に1種以上の下記ジアミンを混合して使用することができる。混合することができる芳香族ジアミンとしては、前記一般式(4)で表されるジアミンおよび以下に示すa)~1)のジアミンが挙げられる。以下に具体例を示す。

【0013】a) ベンゼン環1個を有するジアミン。p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、
 b) ベンゼン環2個を有するジアミン
 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン
 3, 4'-ジアミノジフェニルメタン
 3, 3'-ジアミノジフェニルメタン
 4, 2'-ジアミノジフェニルメタン
 4, 4'-ジアミノジフェニルスルフイド
 3, 4'-ジアミノジフェニルスルフイド
 3, 3'-ジアミノジフェニルスルフイド
 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン
 3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン
 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン
 4, 4'-ジアミノベンゾフェノン
 3, 4'-ジアミノベンゾフェノン
 3, 3'-ジアミノベンゾフェノン
 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル
 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル
 3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル
 2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン
 2, 2-ビス(3-アミノフェノキシ)プロパン
 2-(3-アミノフェノキシ)-2-(4-アミノフェノキシ)プロパン
 2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン
 2, 2-ビス(3-アミノフェノキシ)1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン
 2-(3-アミノフェノキシ)-2-(4-アミノフェノキシ)1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン
 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジクロロビフェニル
 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジブロモビフェニル
 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジシアノビフェニル
 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル
 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルビフェニル
 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジトリフルオロメチルビフェニル
 4, 4'-ジアミノ-2-トリフルオロメチルジフェニルエーテル
 4, 4'-ジアミノ-3-トリフルオロメチルジフェニルエーテル

4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジトリフルオロメチルジフェニルエーテル
 4, 4'-ジアミノ-2, 3'-ジトリフルオロメチルジフェニルエーテル
 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジトリフルオロメチルジフェニルエーテル
 3, 4'-ジアミノ-5-トリフルオロメチルジフェニルエーテル
 3, 4'-ジアミノ-2-トリフルオロメチルジフェニルエーテル
 3, 4'-ジアミノ-3-トリフルオロメチルジフェニルエーテル
 3, 4'-ジアミノ-5, 2'-ジトリフルオロメチルジフェニルエーテル
 3, 4'-ジアミノ-5, 3'-ジトリフルオロメチルジフェニルエーテル
 3, 3'-ジアミノ-5-トリフルオロメチルジフェニルエーテル
 3, 3'-ジアミノ-5, 5'-ジトリフルオロメチルジフェニルエーテル
 4, 4'-ジアミノ-2-トリフルオロメチルジフェニルスルフイド
 4, 4'-ジアミノ-3-トリフルオロメチルジフェニルスルフイド
 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジトリフルオロメチルジフェニルスルフイド
 4, 4'-ジアミノ-2, 3'-ジトリフルオロメチルジフェニルスルフイド
 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジトリフルオロメチルジフェニルスルフイド
 3, 4'-ジアミノ-5-トリフルオロメチルジフェニルスルフイド
 3, 4'-ジアミノ-2-トリフルオロメチルジフェニルスルフイド
 3, 4'-ジアミノ-3-トリフルオロメチルジフェニルスルフイド
 3, 4'-ジアミノ-5, 2'-ジトリフルオロメチルジフェニルスルフイド
 3, 4'-ジアミノ-5, 3'-ジトリフルオロメチルジフェニルスルフイド
 3, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジトリフルオロメチルジフェニルスルフイド
 4, 4'-ジアミノ-2-トリフルオロメチルジフェニルホルムアミド
 4, 4'-ジアミノ-3-トリフルオロメチルジフェニルホルムアミド
 4, 4'-ジアミノ-5-トリフルオロメチルジフェニルホルムアミド
 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジトリフルオロメチルジフェニルホルムアミド
 4, 4'-ジアミノ-3-トリフルオロメチルジフェニルホルムアミド
 4, 4'-ジアミノ-5-トリフルオロメチルジフェニルホルムアミド
 4, 4'-ジアミノ-2-トリフルオロメチルジフェニルホルムアミド
 4, 4'-ジアミノ-3-トリフルオロメチルジフェニルホルムアミド
 4, 4'-ジアミノ-5-トリフルオロメチルジフェニルホルムアミド

4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジトリフルオロメチルジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジトリフルオロメチルジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-5-トリフルオロメチルジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-2' -トリフルオロメチルジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-3' -トリフルオロメチルジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジトリフルオロメチルジフェニルスルホン
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジトリフルオロメチルジフェニルスルホン
3, 3' -ジアミノ-5-トリフルオロメチルジフェニルスルホン
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジトリフルオロメチルジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-2-トリフルオロメチルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-3-トリフルオロメチルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジトリフルオロメチルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジトリフルオロメチルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジトリフルオロメチルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-5-トリフルオロメチルジベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-2' -トリフルオロメチルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-3' -トリフルオロメチルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジトリフルオロメチルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジトリフルオロメチルベンゾフェノン
3, 3' -ジアミノ-5-トリフルオロメチルベンゾフェノン
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジトリフルオロメチルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-2-メチルジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-3-メチルジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジメチルジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジメチルジフェニルエーテル
3, 3' -ジアミノ-5-メチルジフェニルエーテル
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジメチルジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-2-メチルジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-3-メチルジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジメチルジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジメチルジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジメチルジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-5-メチルジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-2' -メチルジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-3' -メチルジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジメチルジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジメチルジフェニルスルフィド
3, 3' -ジアミノ-5-メチルジフェニルスルフィド
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジメチルジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-2-メチルジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-3-メチルジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジメチルジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジメチルジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジメチルジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-5-メチルジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-2' -メチルジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-3' -メチルジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジメチルジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジメチルジフェニルスルホン
3, 3' -ジアミノ-5-メチルジフェニルスルホン
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジメチルジフェニルスルホン

4, 4' -ジアミノ-2-メチルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-3-メチルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジメチルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジメチルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジメチルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-5-メチルジベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-2' -メチルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-3' -メチルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジメチルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジメチルベンゾフェノン
3, 3' -ジアミノ-5-メチルベンゾフェノン
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジメチルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-2-プロムジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-3-プロムジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジプロムジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジプロムジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジプロムジフェニルエーテル
3, 4' -ジアミノ-5-プロムジフェニルエーテル
3, 4' -ジアミノ-2' -プロムジフェニルエーテル
3, 4' -ジアミノ-3' -プロムジフェニルエーテル
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジプロムジフェニルエーテル
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジプロムジフェニルエーテル
3, 3' -ジアミノ-5-プロムジフェニルエーテル
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジプロムジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-2-プロムジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-3-プロムジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジプロムジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジプロムジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジプロムジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-5-プロムジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-2' -プロムジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-3' -プロムジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジプロムジフェニルスルフィド

ルフィド
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジプロムジフェニル
スルフィド
3, 3' -ジアミノ-5-プロムジフェニルスルフィド
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジプロムジフェニル
スルフィド
4, 4' -ジアミノ-2-プロムジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-3-プロムジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジプロムジフェニルス
ルホン
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジプロムジフェニルス
ルホン
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジプロムジフェニルス
ルホン
3, 4' -ジアミノ-5-プロムジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-2' -プロムジフェニル スルホ
ン
3, 4' -ジアミノ-3' -プロムジフェニル スルホ
ン
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジプロムジフェニル
スルホン
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジプロムジフェニル
スルホン
3, 3' -ジアミノ-5-プロムジフェニルスルホン
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジプロムジフェニル
スルホン
4, 4' -ジアミノ-2-プロムベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-3-プロムベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジプロムベンゾフェノ
ン
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジプロムベンゾフェノ
ン
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジプロムベンゾフェノ
ン
3, 4' -ジアミノ-5-プロムベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-2' -プロムベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-3' -プロムベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジプロムベンゾフェノ
ン
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジプロムベンゾフェノ
ン
3, 3' -ジアミノ-5-プロムベンゾフェノン
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジプロムベンゾフェノ
ン
4, 4' -ジアミノ-2-クロルジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-3-クロルジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジクロルジフェニルエ
ーテル
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジクロルジフェニルエ
ーテル

4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジクロルジフェニルエーテル
3, 4' -ジアミノ-5-クロルジフェニルエーテル
3, 4' -ジアミノ-2' -クロルジフェニルエーテル
3, 4' -ジアミノ-3' -クロルジフェニルエーテル
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジ クロルジフェニルエーテル
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジ クロルジフェニルエーテル
3, 3' -ジアミノ-5-クロルジフェニルエーテル
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジ クロルジフェニルエーテル
4, 4' -ジアミノ-2-クロルジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-3-クロルジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジクロルジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジクロルジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジクロルジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-5-クロルジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-2' - クロルジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-3' - クロルジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジ クロルジフェニルスルフィド
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジ クロルジフェニルスルフィド
3, 3' -ジアミノ-5-クロルジフェニルスルフィド
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジ クロルジフェニルスルフィド
4, 4' -ジアミノ-2-クロルジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-3-クロルジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジクロルジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジクロルジフェニルスルホン
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジクロルジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-5-クロルジフェニルスルホン
3, 4' -ジアミノ-2' - クロルジフェニル スルホン
3, 4' -ジアミノ-3' - クロルジフェニル スルホン
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジ クロルジフェニル スルホン
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジ クロルジフェニル スルホン
3, 3' -ジアミノ-5-クロルジフェニルスルホン

3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジ クロルジフェニル
スルホン
4, 4' -ジアミノ-2-クロルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-3-クロルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジクロルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-2, 3' -ジクロルベンゾフェノン
4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジクロルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-5-クロルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-2' - クロルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-3' - クロルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-5, 2' -ジ クロルベンゾフェノン
3, 4' -ジアミノ-5, 3' -ジ クロルベンゾフェノン
3, 3' -ジアミノ-5-クロルベンゾフェノン
3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジ クロルベンゾフェノン
2, 2-ジ(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ジ(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、
2, 2-ジ(3-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ジ(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ジ(3-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ジ(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1-(3-アミノフェニル)-1-(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、
c) ベンゼン環3個を有するジアミン。
1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ- α , α -ジ

1-1'-ビス(1-アミノフエニル)

4, 4'-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル4, 4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニルビス[4-(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)

シ) フェニル] スルホン、ビス [4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4-(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4-(3-アミノ-5-トリフルメチルフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] ケトン、2, 2-ビス [4-(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、
 e) ベンゼン環5個を有する、1, 3-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、
 f) ベンゼン環6個を有するジアミン。

4, 4' = ピ3「4 = (4 = アミニフ

4, 4'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ペニル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ジフェニルスルホン、

g) 芳香族置換基を有するジアミン。

3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、

h) スピロビインダン環を有するジアミン。

6, 6' -ビス(3-アミノフェノキシ)3, 3,
3, '3, ' -テトラメチル-1, 1' -スピロビイン
ダン
6, 6' -ビス(4-アミノフェノキシ)3, 3,
3, '3, ' -テトラメチル-1, 1' -スピロビイン

ダン、

i) シロキサンジアミン類であるジアミン。
 1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシリコキサン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)テトラメチルシリコキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシリコキサン、 α , ω -ビス(3-アミノブチル)ポリジメチルシリコキサン、
 j) エチレングリコールジアミン類であるジアミン。
 ビス(アミノメチル)エーテル、ビス(2-アミノエチル)エーテル、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、ビス(2-アミノメトキシ)エチル]エーテル、ビス[2-(2-アミノエトキシ)エチル]エーテル、ビス[2-(3-アミノプロトキシ)エチル]エーテル、
 1, 2-ビス(アミノメトキシ)エタン、1, 2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、1, 2-ビス[2-(アミノメトキシ)エトキシ]エタン、エチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、ジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、
 k) メチレンジアミン類であるジアミン。
 エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、
 l) 脂環式ジアミン類であるジアミン。
 1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジ(2-アミノエチル)シクロヘキサン、1, 3-ジ(2-アミノエチル)シクロヘキサン、1, 4-ジ(2-アミノエチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 6-ビス(アミノメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 5-ビス(アミノメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、が挙げられる。

【0014】[テトラカルボン酸成分] 本発明のポリイミドを得るために用いられる、テトラカルボン酸二無水物は式(5)で表されるビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物であるが、本発明のポリイミドの性能を改良または改質する目的で以下のテトラカルボン酸二無水物を一種以上用いて共重合させてもなら差し支えない。混合して用いることのできるテトラカルボン酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 3-ビス(2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン)二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、2, 2-ビス[3, 4-ジカルボキシフェノキシ]フェニル]プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、および1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタシテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 3-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、および1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、を挙げることができる。

【0015】[末端封止] 本発明の透明導電性フィルム用ポリイミドを製造する際、ジアミン1モルに対してテトラカルボン酸二無水物の使用量が1モル未満の場合、得られるポリイミドの末端がアミノ基として残存する。そこで、末端のアミノ基を封止する目的で用いられる、一般式(2)で表される芳香族ジカルボン酸無水物は、フタル酸無水物、4-フェニルフタル酸無水物、4-フェノキシフタル酸無水物、4-フェニルスルフルフィルフタル酸無水物、4-フェニルスルホニルフタル酸無水物、4-フェニルカルボニルフタル酸無水物、4-(2-フェニルイソプロピル)フタル酸無水物、4-(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-フェニルイソプロピル)フタル酸無水物、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物、および1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物、を挙げることができる。

【0016】前記、芳香族ジカルボン酸無水物の中で、フタル酸無水物が得られる本発明のポリイミドの性質や実施面から最も好ましい。使用する芳香族ジカルボン酸無水物の量は、残存するアミノ基の10~100モル%である。具体的には、ジアミンのモル数をA、テトラカルボン酸二無水物のモル数をBとすると、末端に残存するアミノ基のモル数は理論上、式(a)となる。すなわ

ち、使用する芳香族ジカルボン酸無水物のモル数をCと

$$(A-B) \times 2 \quad (a)$$

$$10 \leq \{C \div [(A-B) \times 2]\} \times 100 \leq 100 \quad (b)$$

使用する芳香族ジカルボン酸無水物の使用量が、残存するアミノ基の10モル%未満の場合、十分な末端封止が行えず、100モル%を越えると十分な特性を引き出す程の分子量が得られない。好ましくは、20~100モル%、更に好ましくは40~100モル%である。本発明の透明導電性フィルム用ポリイミドを製造する際、テトラカルボン酸二無水物1モルに対してジアミンの使用量が1モル未満の場合、得られるポリイミドの末端がジカルボン酸無水物として残存する。そこで、末端のジカルボン酸無水物を封止する目的で用いられる、一般式(3)で表される芳香族モノアミンは、具体的には、アニリン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン4-フルオロアニリン2-クロルアニリン、3-クロルアニリン4-クロルアニリン2-プロモアニリン、3-プロモアニリン4-プロモアニリン2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン4-ニトロアニリン2-シアノアニリン、3-シアノアニリン4-シアノアニリン2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、2-トリフルオロメチルアニリン、3-トリフルオロメチルアニリン、4-トリフルオロメチルアニリン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、4

$$(B-A) \times 2 \quad (c)$$

$$10 \leq \{D \div [(B-A) \times 2]\} \times 100 \leq 100 \quad (d)$$

使用する芳香族モノアミンの使用量が、残存する末端ジカルボン酸無水物の10モル%未満の場合、十分な末端封止が行えず、100モル%を越えると十分な特性を引き出す程の分子量が得られない。好ましくは、20~100モル%、更に好ましくは40~100モル%である。

【0018】[ポリイミドの製造] テトラカルボン酸二無水物は式(5)で示され、1種または2種以上を使用する。その量は、使用するジアミンの全量1モル当たりテトラカルボン酸二無水物の全量が、0.9から1.1モル比である。このモル比を変えることにより、得られるポリアミド酸またはポリイミドの分子量を制御することができる。そのモル比が、0.9未満、または、1.1を越えると、十分な特性を引き出すほどの分子量が得られない。好ましくは0.92から1.08モル比であり、さらに好ましくは0.94から1.06モル比であり、最も好ましくは0.95から1.05の範囲である。

【0019】一般式(4)で表されるジアミン、式(5)で表されるテトラカルボン酸二無水物、一般式(2)で表されるジカルボン酸無水物および一般式(3)で表される芳香族モノアミンとを重合系内に添加し反応させる方法は、特に制限はないが、イ)ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させ

すると、Cの範囲は、式(b)で表される。

一メトキシアニリン、2-アミノビフェニル、3-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、2-アミノジフェニルエーテル、3-アミノジフェニルエーテル、4-アミノジフェニルエーテル、2-アミノジフェニルスルフィド、3-アミノジフェニルスルフィド、4-アミノジフェニルスルフィド、2-アミノジフェニルスルホン、3-アミノジフェニルスルホン、4-アミノジフェニルスルホン、2-アミノベンゾフェノン、3-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、1-アミノナフタレン、2-アミノナフタレン、を挙げができる。

【0017】前記芳香族モノアミンの中で、アニリンが得られる本発明のポリイミドの性質や実施面から最も好ましい。使用する芳香族モノアミンの量は、残存する末端ジカルボン酸無水物の10~100モル%である。具体的には、ジアミンのモル数をA、テトラカルボン酸二無水物のモル数をBとすると、末端に残存するジカルボン酸無水物のモル数は理論上、式(c)となる。すなわち、使用する芳香族モノアミンのモル数をDとすると、Dの範囲は、式(d)で表される。

$$10 \leq \{D \div [(B-A) \times 2]\} \times 100 \leq 100 \quad (d)$$

た後、ジカルボン酸無水物類または芳香族モノアミンを添加して反応させる方法、

ロ) ジアミンにジカルボン酸無水物類を添加して反応させた後、テトラカルボン酸二無水物を添加し、更に反応を続ける方法、

ハ) テトラカルボン酸二無水物に芳香族モノアミンを添加して反応させた後、ジアミンを添加し、更に反応を続ける方法、

二) ジカルボン酸無水物類全量を分割し、一方を先にジアミンに添加し反応させた後、テトラカルボン酸二無水物を添加し、更に反応を続けさせ、その後残りの他方を添加して反応を続ける方法、

ホ) 芳香族モノアミン全量を分割し、一方を先にテトラカルボン酸二無水物に添加し反応させた後、ジアミンを添加し、更に反応を続けさせ、その後残りの他方を添加して反応を続ける方法、

ヘ) 前記イ)~ホ)の方法を、掛け合わせた方法等が挙げられ、いずれの添加方法をとっても差し支えない。

【0020】本発明の透明導電性フィルム用ポリイミドを製造する反応は、通常、溶媒中で行う。溶媒としては、

m) フェノール系溶媒である、フェノール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾー

ル、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、
n) 非プロトン性アミド系溶媒である、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホロトリアミド、

o) エーテル系溶媒である、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、テトラヒドロフラン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1, 4-ジオキサン、

p) アミン系溶媒である、ピリジン、キノリン、イソキノリン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、イソホロン、ビペリジン、2, 4-ルチジン、2, 6-ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン

q) その他の溶媒である、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジフェニルエーテル、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラメチル尿素、アニソール、が挙げられる。これらの溶媒は、単独または2種以上混合して用いても差し支えない。また、下記r) 項に示す溶媒を用いて、それら1種または2種以上とを更に混合して用いることもできる。混合して用いる場合は、必ずしも任意の割合で相互に溶解するような溶媒の組み合わせを選択する必要はなく、混合し合わなく不均一でも差し支えない。

【0021】これらの溶媒中で行う反応の濃度(以下、重合濃度と称する。)は、なんら制限はない。本発明では、溶媒中で行う重合濃度を、用いた全溶媒の全重量と、用いた全ジアミンおよび全テトラカルボン酸二無水物を合わせた全重量との総重量に対する用いた全ジアミンおよび全テトラカルボン酸二無水物を合わせた全重量の割合を百分率で示した値と定義する。好ましい重合濃度は、5から40%であり、更に好ましくは、10から30%であり、最も好ましい重合濃度は、15から25%である。

【0022】本発明の光学材料用ポリイミドを製造する反応は、溶媒中で行うのが好ましいが、以下に示す方法、
イ) ジアミンやテトラカルボン酸二無水物をそれらの融点以上、融液状態で反応させる方法、
ロ) ジアミンやテトラカルボン酸二無水物を加熱減圧等によって気化させた状態で反応させる方法、
ハ) ジアミンやテトラカルボン酸二無水物に光、超音波やプラズマ等のエネルギーを外部より与えて活性化して反応させる方法、
を実施することもできる。

【0023】前記の溶媒中で、一般式(4)のジアミン、式(5)のテトラカルボン酸二無水物および一般式(2)のジカルボン酸無水物、または一般式(3)の芳香族モノアミンを反応させて、本発明のポリイミドまたはポリアミド酸が得られる。

【0024】ポリアミド酸は、前記溶媒中で一般式(4)のジアミン、式(5)のテトラカルボン酸二無水物および一般式(2)のジカルボン酸無水物、または一般式(3)の芳香族モノアミンを反応させて得られる。この反応で特に好ましい溶媒は、前記n) 項の非プロトン性アミド系溶媒とo) 項のエーテル系溶媒が挙げられる。反応温度、反応時間および反応圧力には、特に制限はなく公知の条件が適用できる。すなわち、反応温度は、およその範囲として、-10°Cから100°Cが好ましいが、更に好ましくは、氷冷温度付近から50°C前後の範囲であり、実施面で最も好ましく実用的には室温である。また、反応時間は、使用するモノマーの種類、溶媒の種類、および反応温度により異なるが、1~48時間が好ましい。更に好ましくは2、3時間から十数時間前後であり、実施面で最も好ましくは、4から10時間である。また更に、反応圧力は常圧で十分である。得られたポリアミド酸の対数粘度は、0.1から2.0 d1/g (N, N-ジメチルアセトアミド中、濃度0.5g/d1, 35°Cで測定。) の範囲である。対数粘度が、0.1未満では分子量が低くなることから機械特性が著しく低下し、2.0を越えると溶液粘度が高くなり、適切な形状に賦形する際に流延させにくく作業が困難となる。

【0025】本発明の透明導電性フィルム用ポリイミドは、前記の方法で得られたポリアミド酸を、公知の方法で脱水イミド化反応を行うことにより得られる。その方法は化学イミド化法と熱イミド化法に大別でき、それら両者を併用した方法をも含めて、全ての脱水イミド化法が適用できる。

【0026】化学イミド化法は、上記の方法で得られたポリアミド酸と加水分解能を有する脱水剤とを反応させて化学的に脱水を行う。用いられる脱水剤は、無水酢酸、トリフルオロ酢酸無水物で代表される脂肪族カルボン酸無水物、ポリリン酸、および五酸化リンで代表されるリン酸誘導体、もしくはそれら酸類の混合酸無水物、塩化メタンスルホン酸、五塩化リンおよび塩化チオニルで代表される酸塩化物が挙げられる。これら脱水剤は単独または2種以上混合して用いても差し支えない。それら脱水剤の使用量は、用いる全ジアミンの全量1モルに対して、2~10モル比である。好ましくは2.1から4モル比である。

【0027】また、化学イミド化法では、塩基触媒を共存させて行うこともできる。用いられる塩基触媒は、前記p) 項のアミン系溶媒が塩基触媒としても用いることができる。それら以外にも、イミダゾール、N, N-ジ

メチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン等の有機塩基、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムで代表される無機塩基が挙げられる。これら触媒の使用量は、用いる全ジアミンの全量1モルに対して、0.001から0.50モル比である。好ましくは0.05から0.2モル比である。

【0028】化学イミド化法の反応温度、反応時間および反応圧力は、特に制限はなく公知の条件が適用できる。すなわち、反応温度は、-10°Cから120°C前後が好ましく、更に好ましくは、室温付近から70°C前後の範囲であり、実施面で最も好ましく実用的なのが室温である。また、反応時間は、使用する溶媒の種類やそれ以外の反応条件により異なるが、およそ1から24時間が好ましい。更に好ましくは、2から10時間前後である。反応圧力は常圧で十分である。雰囲気は空気、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴンが用いられ特に制限はないが、好ましくは不活性气体である窒素やアルゴンを選択する。

【0029】熱イミド化法は、

イ) 前記の方法でポリアミド酸を加熱して熱的に脱水を行う方法、

ロ) ポリアミド酸を得ずに、ポリアミド酸を得る重合反応と脱水イミド化反応を同時に進行させるため、用いるモノマー類とジカルボン酸無水物類とを溶媒中に溶解もしくは懸濁した状態のまま、直ちに加熱して熱的に脱水を行う方法、によって実施できる。前記イ) 項では、ポリアミド酸が、溶媒中に溶解した状態の溶液、分散した懸濁液、およびそれら溶液または懸濁液から単離されたポリアミド酸の固体のいずれの形態でもよい。また、溶液または懸濁液を加熱する場合、脱水イミド化反応を伴いながら用いた溶媒の蒸発除去がなされても、溶媒が還流するようにしてもよい。前者はフィルムの製膜などに最もよく適用され、後者は反応器内での脱水イミド化反応などに適している。前記ロ) 項の方法で使用される特に好ましい溶媒は、前記m) 項のフェノール系溶媒である。

【0030】また、熱イミド化方法は、化学イミド化法と同様、塩基触媒を共存させて行うこともできる。用いられる塩基触媒およびその使用量は、前記化学イミド化法での記載と同じである。

【0031】更に、脱水イミド化反応によって生成する水を系外に除く為に、別の溶媒を共存させることもできる。ここで用いられる溶媒は、

r) ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、m-ジクロルベンゼン、p-ジクロルベンゼン、ブロムベンゼン、o-ジブロモベンゼン、m-ジブロモベンゼン、p-ジブロモベンゼン、o-クロルトルエン、m-クロルトルエン、p-クロルトルエン、o-ブ

ロモトルエン、m-ブロモトルエン、およびp-ブロモトルエン、が挙げられる。これら溶媒は、単独または2種以上混合して用いても差し支えない。また、前記m) からr) 項に示す溶媒を用いて、それら1種または2種以上とを更に混合して用いることもできる。混合して用いる場合は、必ずしも任意の割合で相互に溶解するような溶媒の組み合わせを選択する必要はなく、混合し合わなく不均一でも差し支えない。それら脱水剤の使用量は、なんら制限はない。

【0032】熱イミド化法の反応温度、反応時間および反応圧力には、特に制限はなく公知の条件が適用できる。すなわち、反応温度は、80°Cから400°C前後が適用でき、好ましくは100°Cから300°C前後であり、実施面で最も好ましく実用的なのが150°Cから250°C前後である。また、反応時間は使用する溶媒の種類やそれ以外の反応条件により異なるが、0.5から24時間が好ましく、更に好ましくは2から10時間前後である。更に、反応圧力は常圧で十分である。雰囲気は空気、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴンが用いられ特に制限はないが、好ましくは不活性气体である窒素やアルゴンを選択する。

【0033】化学イミド化法と熱イミド化法とを併用した方法としては、

イ) 前記化学イミド化法の実施において加熱を同時にを行う方法、

ロ) 前記熱イミド化方法を行う際に、化学イミド化で用いる脱水剤を共存させる方法、

が挙げられる。

【0034】以上の方法によって得られたポリアミド酸溶液あるいはポリイミド溶液をガラス板、金属箔等の上に流延し、加熱乾燥することによりポリイミドフィルムが得られる。またポリイミド粉の場合は押し出し成形によりフィルム化することも可能である。

【0035】このようにして得られたポリイミドフィルムは従来のポリイミドフィルムとは全く異なり透明度が極めて高く無色透明である。尚、本発明においてポリイミドフィルムが無色透明とは、膜厚 $50 \pm 5 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムに対する 500 nm の可視光線透過率が80%以上のものることをいう。

【0036】[透明導電性フィルム] 透明導電性フィルムは、前述の無色透明なポリイミドフィルムの表面および裏面の少なくとも一面に形成されるものであり、通常、金属酸化物被膜により構成される。このような金属酸化物被膜の形成方法としては一般的な方法が適用できる。

【0037】具体的には、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 等の金属酸化物もしくはこれらを任意に組み合わせた混合物を真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等により気相蒸着、化学蒸着をするか、もしくは、上記金属酸化物の粉末を適切なコーティング剤に分散させ

たものを塗布する方法である。例えば、エレクトロンビームガンによる真空蒸着法、反応性スパッタリングにより金属ターゲットからスパッタされた粒子を酸素ガスにより酸化させて金属酸化膜を得る方法等があげられる。【0038】また、他の方法としては前述の金属酸化物被膜を170°C以上の高温で比較的短時間加熱処理することにより、透明性、耐熱性を向上させる方法がある。しかし、この方法ではポリエチレンテレフタレートフィルムのような耐熱性を有していないフィルムをベースフィルムとして用いる限り実現不可能であるが、本発明のポリイミドフィルムは透明性と共に優れた耐熱性を有しているため、これらの熱処理を可能とした。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれにより何等制限されるものではない。

実施例・比較例中に共通する各種試験の試験方法は次に示すとおりである。

〔ポリアミド酸の対数粘度〕(cinh)

N,N-ジメチルアセトアミドに0.50g/100mLの濃度で溶解した後、35°Cにて測定した値

〔フィルムの作製方法〕ポリアミド酸ワニスをガラス板上にキャストした後、窒素雰囲気下で100°C、200°C、でそれぞれ30分、250°Cで4時間焼成して、脱溶媒・イミド化した厚味50±5μmのポリイミドフィルムを作製した。

〔フィルムの評価方法〕上記の方法で、ポリアミド酸ワニスからフィルムを作製し、以下の方法で評価した。

1) ガラス転移温度 (Tg)

DSC測定、昇温速度16°C/min、窒素中で測定した値

2) 5%重量減少温度 (Td5)

DTA-TG測定、昇温速度10°C/min、空気中で測定した値

3) T%500nm

500nmにおける光線透過率(島津社UV-3100PCにより測定)

【0040】

【実施例1】攪拌機、窒素導入管、温度計を備えた容器に、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル36.85g(0.100mol)溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミド156.92gを装入し窒素雰囲気下で30分攪拌して溶解した。その後、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、30.40g(0.098mol)を溶液温度の上昇に注意しながら分割して加えた後、室温で6時間攪拌した。かくして得られたポリアミド酸の対数粘度は0.82d1/gであった。得られたポリアミド酸ワニスから前記の方法によりフィルムを作製した。次に、反応性マグネットロンスパッタ法を用いて、得られたポリイミドフ

ィルムの片面に透明導電性被膜を形成した。すなわち、スパッタ装置の基板側にポリイミドフィルムを取り付け、スパッタ電極上に金属In90重量%とSn10重量%とからなる合金ターゲットを装着した。そして、10-3Paまで真空引きを行った後、アルゴンガスを100cc/分、酸素ガスを15cc/分流入させて、4×10-1Paに保った。次に、前記スパッタ電極に直流電圧400Vを印加してグロー放電させ、30秒間スパッタリングを行うことにより、ポリイミドフィルム上に酸化Inと酸化Snとからなる透明導電性被膜を形成した。この透明導電性被膜は300Ω/□の表面抵抗を示した。ジアミン、テトラカルボン酸二無水物の量および得られたポリアミド酸ワニスの物性を表-1に、透明導電性被膜を形成したポリイミドフィルムの物性を表-2に示す。

【0041】

【実施例2~9】各種ジアミンおよび反応に用いたテトラカルボン酸二無水物量を変えて実施例1と同様の方法で各種ポリアミド酸ワニスを製造し、そのポリアミド酸ワニスから前記の方法によりポリイミドフィルムを作製し、熱物性、光学物性を評価した。用いたジアミン、テトラカルボン酸二無水物の量および得られたポリアミド酸ワニスの物性を表-1に、透明導電性被膜を形成したポリイミドフィルムの物性を表-2に示す。

【0042】

【実施例10】実施例1と同様の方法でポリアミド酸ワニスを合成した後、無水フタル酸0.59g(0.004mol)を加え、更に6時間攪拌した。得られたポリアミド酸ワニスを用いて前記と同様の方法でポリイミドフィルムを作製し、熱物性、光学物性を評価した。用いたジアミン、テトラカルボン酸二無水物、末端封止剤の量および得られたポリアミド酸ワニスの物性を表-3に、透明導電性被膜を形成したポリイミドフィルムの物性を表-4に示す。

【0043】

【実施例11~18】各種ジアミン、ジカルボン酸無水物および芳香族モノアミンを用いて実施例1と同様の方法で各種ポリアミド酸ワニスを製造した。そのポリアミド酸ワニスから前記の方法によりポリイミドフィルムを作製し、熱物性、光学物性を評価した。用いたジアミン、テトラカルボン酸二無水物、末端封止剤の量および得られたポリアミド酸ワニスの物性を表-3に、透明導電性被膜を形成したポリイミドフィルムの物性を表-4に示す。

【0044】

【比較例1~7】本願発明のポリイミドモノマー以外を用いて、ポリアミド酸ワニスを合成した。得られたポリアミド酸ワニスから前記の方法によりポリイミドフィルムを作製し、熱物性、光学物性を評価した。用いたジアミン、テトラカルボン酸二無水物、末端封止剤の量およ

び得られたポリアミド酸ワニスの物性を表-5に、透明導電性被膜を形成したポリイミドフィルムの物性を表-6に示す。

【略号】実施例および比較例において、用いたジアミン成分、テトラカルボン酸二無水物、モノアミン、ジカルボン酸無水物成分は、以下の略号で示す。

m-BP ; 4, 4' -ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、

m-BS ; ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、

m-BO ; ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、

m-BAPP ; 2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、

6F-BAPP ; 2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン

p-BP ; 4, 4' -ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4' -ODA; 4, 4' -ジア

ミノジフェニルエーテル
ODPA ; ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物

PMDA ; ピロメリット酸二無水物
BTDA ; 3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

PA ; 無水フタル酸
PPA ; 4-フェニルフタル酸無水物

DPEA ; 3, 4-ジフェニルエーテルジカルボン酸無水物

NDA ; 1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物

AN ; アニリン
C1AN ; 4-クロルアニリン

MAN ; 4-メチルアニリン
ABP ; 4-アミノビフェニル

【0045】

【表1】

表-1

実施例	ジアミン g (mol)	酸無水物 g (mol)	封止剤 *1) g (mol)	η_{inh} (dl/g)
1	m-BP 36.85 (0.100)	ODPA 30.40 (0.098)	無し	0. 82
2	↑	ODPA 29.47 (0.095)	↑	0. 45
3	m-BS 43.25 (0.100)	ODPA 30.40 (0.098)	↑	0. 75
4	↑	ODPA 29.47 (0.095)	↑	0. 44
5	m-BO 38.45 (0.100)	ODPA 30.40 (0.098)	↑	0. 74
6	↑	ODPA 29.47 (0.095)	↑	0. 47
7	m-BAPP 41.06 (0.100)	ODPA 30.40 (0.098)	↑	0. 72
8	↑	ODPA 29.47 (0.095)	↑	0. 43
9	6F-BAPP 51.95 (0.100)	ODPA 30.40 (0.098)	↑	0. 52

【0046】

【表2】

表-2

実施例	Tg (°C)	Td 5 (°C)	光線透過率 (% / 波長500nm)
1	207	523	83
2	206	522	83
3	211	534	86
4	209	532	84
5	183	517	84
6	182	514	84
7	185	515	84
8	184	517	84
9	204	523	84

【0047】

【表3】

実施例	ジアミン g (mol)	酸無水物 g (mol)	封止剤 *1) g (mol)	η_{inh} (dl/g)
10	m-BP 36.85 (0.100)	ODPA 30.40 (0.098)	PA 0.59 (0.004)	0.80
11	†	ODPA 29.47 (0.095)	PPA 2.25 (0.010)	0.44
12	m-BB 43.25 (0.100)	ODPA 30.40 (0.098)	PA 0.59 (0.004)	0.73
13	†	ODPA 29.47 (0.095)	DPEA 2.40 (0.010)	0.43
14	m-BO 37.68 (0.098)	ODPA 31.02 (0.100)	NDA 0.79 (0.004)	0.74
15	m-BO 36.53 (0.095)	†	AN 0.83 (0.010)	0.45
16	m-BAPP 40.23 (0.098)	ODPA 30.40 (0.098)	CIAN 0.51 (0.004)	0.71
17	m-BAPP 39.01 (0.098)	ODPA 29.47 (0.095)	MAN 1.07 (0.010)	0.42
18	6F-BAPP 51.65 (0.100)	ODPA 30.40 (0.098)	ABP 0.68 (0.004)	0.51

【0048】

【表4】

実施例	T _g (°C)	T _{d5} (°C)	光線透過率 (% /波長500nm)
10	206	530	84
11	204	527	84
12	210	538	86
13	208	537	85
14	182	521	85
15	180	519	85
16	183	522	86
17	182	520	84
18	202	530	86

【0049】

【表5】

比較例	ジアミン g (mol)	酸無水物 g (mol)	封止剤 *1) g (mol)	η_{inh} (dl/g)
1	m-BP 36.85 (0.100)	BTDA 31.58 (0.098)	PA 0.59 (0.004)	0.79
2	m-BB 43.25 (0.100)	PMDA 21.38 (0.098)	†	0.80
3	m-BO 38.45 (0.100)	BTDA 31.58 (0.098)	†	0.74
4	m-BAPP 41.08 (0.100)	PMDA 21.38 (0.098)	†	0.79
5	6F-BAPP 51.65 (0.100)	†	†	0.54
6	p-BP 36.85 (0.100)	BPDA 28.83 (0.098)	†	1.02
7	4, 4'-ODA 20.03 (0.100)	†	†	1.13

【0050】

【表6】

表-6

比較例	T _g (°C)	T _{d 5} (°C)	光線透過率 (% / 波長500nm)
1	223	542	70
2	255	538	68
3	195	525	71
4	221	521	72
5	245	510	73
6	不焼出	545	68
7	不焼出	538	62

【0051】

【発明の効果】本願発明以外の構造を有する比較例のポリイミドの結果から、本願発明の透明導電性被膜を形成したポリイミドは、比較例のポリイミドと比べて光線透過率に優れていることがわかる。また、いずれもガラス

転移温度は170°C以上、5%重量減少温度は500°C以上で優れた耐熱性を有し、波長500nmにおける光線透過率はいずれも80%以上であり、比較例のポリイミドと比べて優れた透明性を有し、透明導電性フィルムとして有用であることが分かる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マコード(参考)

C08J 7/06

C08J 7/06

B

// C08L 79:08

C08L 79:08

F ターム(参考) 4F006 AA39 AB74 BA07 CA08 DA01
 4F071 AA60 AF30 AF37 AH12 BB02
 BC01
 4F100 AA33 AK49A BA02 BA03
 BA06 BA07 BA10A BA10B
 BA10C EH66 GB41 JB01
 JG01B JG01C JJ03 JK01
 JN01B JN01C
 4J043 PA02 PC116 PC136 PC146
 PC166 PC186 QB31 RA35
 TA42 TA45 TA47 TA52 TA57
 UA151 UB021 UB061 UB121
 UB122 UB131 UB301 XA13
 XA17 XA19 XB09 ZA44 ZA52
 ZB23
 5G307 FA02 FB01 FC09